

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
6 décembre 2001 (06.12.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/92152 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **C01B 31/24**,
C01D 15/00, C01F 11/18, C01G 21/14, 11/00, 3/00, 9/00,
45/00, H01M 10/54, C02F 1/52 // 101:20

(21) Numéro de la demande internationale : **PCT/FR01/01675**

(22) Date de dépôt international : 30 mai 2001 (30.05.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/07008 31 mai 2000 (31.05.2000) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : CAR-
BOXYQUE FRANCAISE [FR/FR]; 5, place de la Pyra-
mide, Tour Ariane, Cédex 22, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : GUIL-
LAUME, Philippe [FR/FR]; 4, allée de la Mouselle,
F-94370 Sucy-en-Bry (FR).

(74) Mandataire : DUCREUX, Marie; L'Air Liquide S.A.,
Service Propriété Intellectuelle, 75, quai d'Orsay, F-75321
Paris Cedex 07 (FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (*regional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— *avec rapport de recherche internationale*

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

(54) Title: METHOD FOR RECUPERATING A METAL IN CARBONATE OR HYDROGENOCARBONATE FORM

(54) Titre : PROCEDE DE RECUPERATION D'UN METAL SOUS FORME DE CARBONATE OU D'HYDROGENOCARBO-
NATE

(57) Abstract: The invention concerns a method for treating an aqueous medium containing a metal in hydroxyl form or capable of being transformed into hydroxide by introducing a base in said medium, said treatment being designed to recuperate said metal in carbonate or hydrogenocarbonate form. The invention is characterised in that it comprises a step which consists in injecting carbon dioxide in sufficient amount to bring the pH of said medium to a predetermined value corresponding to the minimum solubility of carbonate or hydrogenocarbonate of said metal in said medium. Said method is particularly useful for recuperating lithium, calcium, strontium, barium, zinc, manganese, cadmium, copper and lead. Said method is particularly useful for treating an effluent or for recuperating metals in recycling or upgrading processes for alkaline cells and batteries.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de traitement d'un milieu aqueux contenant un métal sous forme d'hydroxyde ou susceptible de transformer en hydroxyde par introduction d'une base dans ledit milieu, ledit traitement étant destiné à récupérer ledit métal sous forme de carbonate ou d'hydrogénocarbonate, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'injection de dioxyde de carbone en quantité suffisante pour amener le pH dudit milieu à une valeur pré-déterminée correspondant au minimum de solubilité du carbonate ou de l'hydrogénocarbonate dudit métal dans ledit milieu. Ce procédé s'applique tout particulièrement à la récupération du lithium, du calcium, du strontium, du baryum, du zinc, du manganèse, du cadmium, du cuivre et du plomb. Ce procédé s'applique tout particulièrement au traitement d'un effluent ou à la récupération des métaux dans le cadre des procédés de recyclage ou de revalorisation des piles et des accumulateurs alcalins.

WO 01/92152 A1

Procédé de récupération d'un métal sous forme de carbonate ou d'hydrogénocarbonate.

La présente invention concerne un nouveau procédé de récupération 5 d'un métal sous forme de carbonate ou d'hydrogénocarbonate.

Le problème de l'extraction de différents métaux contenus dans des effluents industriels ou des déchets industriels se pose dans de nombreux secteurs de l'industrie, soit que l'on cherche à éliminer ces métaux pour des raisons d'environnement, soit que l'on cherche encore à récupérer ces métaux en vue de 10 leur valorisation.

Ainsi, de nombreux effluents industriels contiennent des métaux en 15 quantités non négligeables. C'est le cas, en particulier, d'effluents issus d'opérations de lavage ou de vidange de réacteurs, ou de mâchefers ou d'effluents issus de différents procédés industriels, en particulier d'effluents de procédés industriels 20 comprenant des étapes d'électrolyse, tels que des effluents de traitement de surface. On se trouve également devant de tels problèmes dans le cadre de la récupération des métaux contenus dans des piles et accumulateurs.

Dans différents procédés industriels de récupération des métaux, on cherche à précipiter sélectivement le métal, de façon à le séparer du milieu dans 25 lequel il se trouve.

On a décrit, dans le brevet français FR 2 773 553, l'utilisation de CO₂ dans le cadre d'un procédé complet de dépollution d'un ultrafiltrat de bain d'électrodéposition dans lequel on précipite le plomb par traitement de l'ultrafiltrat par du gaz carbonique ou par une espèce chimique produisant ce gaz ou par un 30 carbonate. Toutefois, dans un tel procédé, on n'a pas cherché à optimiser les conditions de la précipitation du plomb, dans la mesure où cette étape de précipitation est complétée par un traitement du surnageant au moyen d'une résine échangeuse d'ions.

La présente invention propose un moyen particulièrement simple et 35 efficace pour récupérer avec la sélectivité et le rendement désirés un métal dans un milieu aqueux.

L'invention s'applique à tous les milieux dans lesquels le métal se trouve initialement sous forme d'hydroxyde ou est susceptible de se transformer en hydroxyde notamment par action d'une base forte. L'invention consiste à 35 transformer le métal en hydroxyde lorsqu'il n'est pas sous cette forme initialement dans le milieu à traiter et à amener, le cas échéant, le pH du milieu à une valeur

WO 01/92152

PCT/FR01/01675

définie permettant de transformer l'hydroxyde en carbonate par injection de CO_2 , ladite injection se faisant dans des conditions contrôlées où l'on amène ce carbonate ou cet hydrogénocarbonate à son minimum de solubilité dans le milieu.

10 L'invention est principalement basée sur le fait que la solubilité des métaux varie avec le pH et la nature des ions présents dans le milieu (effet d'ions communs) et repose sur le fait qu'il est possible de prédéterminer la valeur du pH à laquelle il faut amener le milieu pour que l'hydrogénocarbonate ou le carbonate formé par injection de CO_2 se trouve à son minimum de solubilité, permettant ainsi de précipiter au mieux le métal sous la forme de carbonate ou d'hydrogénocarbonate.

15 Ainsi, selon l'une de ses caractéristiques essentielles, l'invention concerne un procédé de traitement d'un milieu aqueux contenant un métal sous forme d'hydroxyde ou susceptible de se transformer en hydroxyde par introduction d'une base dans ledit milieu, ledit traitement étant destiné à récupérer ledit métal sous forme de carbonate ou d'hydrogénocarbonate, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'injection de dioxyde de carbone en quantité suffisante pour amener le pH dudit milieu à une valeur prédéterminée.

20 Différents cas peuvent se présenter en fonction de la nature du métal et du milieu concerné.

25 La valeur prédéterminée du pH final de précipitation du carbonate ou de l'hydrogénocarbonate métallique est déterminée expérimentalement et/ou à partir des connaissances de l'homme du métier concernant la solubilité du carbonate ou de l'hydrogénocarbonate du métal que l'on cherche à récupérer en fonction du pH et est avantageusement déterminée pour obtenir le minimum de solubilité du carbonate ou de l'hydrogénocarbonate dudit métal dans ledit milieu.

30 Ainsi, la détermination du pH où le carbonate ou l'hydrogénocarbonate est au minimum de sa solubilité dans le milieu concerné peut se faire par injection dans un milieu contenant l'hydroxyde correspondant, du dioxyde de carbone en surveillant le pH de façon à obtenir en fin d'injection la valeur du pH correspondant à ce minimum de solubilité recherchée.

35 Comme exposé précédemment, l'introduction d'une base dans le milieu à traiter préalablement à l'introduction du dioxyde de carbone n'est faite que pour s'assurer à la fois que l'on se trouve initialement à un pH supérieur à la valeur prédéterminée du pH permettant la précipitation optimale désirée du carbonate ou de l'hydrogénocarbonate et que le métal se trouve avant sa transformation par CO_2 sous la forme d'un hydroxyde.

WO 01/92152

PCT/FR01/01675

Pour déterminer les conditions optimales à réaliser au moment de l'injection de CO₂, l'homme du métier utilise ses connaissances fondamentales concernant le caractère acide ou basique de l'hydroxyde métallique du métal qu'il cherche à récupérer. Il tient en particulier compte de ce que le facteur essentiel 5 déterminant le caractère acide ou basique d'un hydroxyde est le pouvoir polarisant de l'atome métallique qui dépend de la taille de l'atome et de son degré d'oxydation.

Ainsi, en fonction du pH initial du milieu à traiter et de la nature du métal à récupérer, on lui fait subir ou non une première étape de traitement alcalin. 10 Ce traitement alcalin consiste à augmenter le pH du milieu à traiter, par exemple avec de la potasse, de la soude ou tout autre base forte permettant d'amener le pH à une valeur supérieure à la valeur prédéterminée de précipitation du métal sous forme de carbonate ou d'hydrogénocarbonate et à transformer le métal initialement en solution sous forme d'hydroxyde.

15 Le CO₂ est ensuite introduit dans le milieu à traiter, de façon à provoquer par un effet d'ions communs la précipitation, selon le métal à traiter, soit de son carbonate soit de son hydrogénocarbonate.

20 L'introduction de CO₂ est réalisée dans des conditions telles que le pH final du milieu correspond à une valeur prédéterminée, cette valeur permettant de précipiter le carbonate ou l'hydrogénocarbonate avec la sélectivité et/ou le rendement de récupération désiré. Généralement, on choisit cette valeur de façon à ce que la précipitation soit la plus complète possible, c'est-à-dire à ce que la solubilité de ce carbonate ou de cet hydrogénocarbonate soit minimale dans le milieu.

25 Comme exposé précédemment, le dioxyde de carbone est dans tous les cas injecté dans un milieu qui se trouve à un pH supérieur à celui de la valeur prédéterminée à laquelle on souhaite amener le pH par introduction de ce CO₂. Pour atteindre ces conditions initiales, il faut, dans certains cas, injecter une base. L'effet de cette base est à la fois de modifier le pH avant l'injection du dioxyde de 30 carbone mais aussi, le cas échéant, de transformer le métal en hydroxyde.

Il peut s'avérer nécessaire, lorsque cet hydroxyde n'est pas soluble dans le milieu à traiter, d'introduire cette base immédiatement avant l'injection de CO₂, de façon à perturber le moins possible la réaction entre l'hydroxyde et le dioxyde de carbone.

WO 01/92152

PCT/FR01/01675

Ainsi donc, il suffit de contrôler le pH du milieu pendant l'introduction du dioxyde de carbone dans le milieu de façon à arrêter cette introduction lorsque la valeur prédéterminée du pH sera atteinte.

L'injection de CO₂ est réalisée tant que la valeur de consigne du pH 5 n'est pas atteinte. Cette introduction est arrêtée dès que l'on atteint la valeur de consigne.

Parallèlement, et cela afin de valider la valeur de consigne du pH, on effectue avantageusement, en fin d'injection, un prélèvement d'un échantillon de liquide à traiter sur lequel on effectue une analyse permettant de quantifier la 10 concentration en métal dissous dans le liquide et, cela, afin de s'assurer que l'on se trouve à une concentration résiduelle en métal acceptable.

L'invention est applicable à tous les métaux susceptibles d'être précipités sous une forme de carbonate ou d'hydrogénocarbonate à partir de leur hydroxyde par introduction de CO₂ dans un milieu alcalin les contenant. Elle 15 s'applique tout particulièrement aux métaux alcalins et, en particulier, au lithium, aux métaux alcalino-terreux et, en particulier, au calcium, au strontium, au magnésium et au baryum. Elle s'applique également au zinc, au manganèse, au cadmium, au cuivre et au plomb.

En fonction du métal à récupérer, si les deux formes carbonate et 20 hydrogénocarbonate existent, on cherche à récupérer soit le carbonate, soit l'hydrogénocarbonate, en fonction de celle qui peut être le plus sélectivement précipitée.

L'homme du métier est capable de déterminer les conditions optimales de précipitation de la forme visée de ce métal et de les compléter par des essais 25 expérimentaux pour fixer le pH servant de valeur de consigne lors de l'injection de CO₂.

Le dioxyde de carbone peut être injecté soit sous forme gazeuse, soit sous forme liquide.

Cette injection peut se faire soit directement dans le milieu aqueux à 30 traiter, soit indirectement dans une boucle de recirculation prévue à cet effet.

Dans tous les cas, le dioxyde de carbone se transforme en acide carbonique qui est un diacide faible présentant une courbe de neutralisation à pente douce.

Pour assurer une meilleure efficacité du traitement par le dioxyde de 35 carbone, le milieu à traiter est, si nécessaire, soumis à une agitation pendant le traitement au CO₂. Cette agitation est ensuite soit arrêtée pour assurer une

WO 01/92152

PCT/FR01/01675

meilleure précipitation du carbonate ou de l'hydrogénocarbonate formé soit maintenue si l'on cherche à conserver le précipité en suspension pendant la durée du traitement.

Différents avantages sont liés à l'utilisation de dioxyde de carbone.

5 En particulier, il n'y a lors de l'utilisation du dioxyde de carbone aucun risque de suracidification du milieu pouvant porter préjudice à la résolution d'ions métalliques dans le liquide traité. Par ailleurs, l'utilisation de dioxyde de carbone permet une régulation extrêmement précise du pH. Il est en effet possible de contrôler le pH à un 10ème près, ce qui permet dans la plupart des cas d'obtenir 10 une précipitation sélective du métal sous la forme désirée (carbonate ou hydrogénocarbonate).

Par ailleurs, un autre avantage de l'utilisation du CO₂ est que le CO₂ permet d'éviter toute pollution secondaire saline.

15 Par ailleurs, comme cela ressort de la description détaillée et des exemples qui suivent, l'invention est tout particulièrement applicable au traitement de différents effluents industriels, en vue de les débarrasser des métaux contenus avec pour souci, le respect des normes d'environnement et/ou la récupération de ces métaux en vue de leur valorisation ultérieure.

20 L'invention s'applique également au traitement de recyclage des métaux utilisés dans l'industrie des piles et des accumulateurs, en particulier du manganèse, du zinc, du lithium, du cadmium, du plomb et du cuivre.

Dans ces deux types d'applications, on se trouve en présence de milieux aqueux contenant les métaux.

25 Dans le procédé de l'invention, on traite tout d'abord, le cas échéant, ces milieux aqueux par une base forte de façon à se placer à un pH supérieur à la valeur de consigne imposée lors de l'injection de CO₂ et à laquelle le métal se trouve au moins partiellement sous forme d'hydroxyde. La régulation du pH par le dioxyde de carbone se fait ensuite, suivant le cas, soit dans une bâche de neutralisation, en particulier dans le cas du traitement d'un effluent, soit dans un 30 réacteur, en particulier dans le cas du traitement d'une solution alcaline issue de l'industrie des piles et accumulateurs.

35 Par des tests préalables, on détermine la valeur de consigne du pH qui correspond au pH final à atteindre lors de l'injection du dioxyde de carbone de façon à avoir la concentration résiduelle désirée minimale de métal récupéré. Cette valeur de consigne correspond à la précipitation maximale du métal sous forme de

WO 01/92152

PCT/FR01/01675

carbonate ou d'hydrogénocarbonate et donc à la valeur minimale de la teneur en métal dissous dans le milieu.

Le CO₂ est alors injecté soit sous forme gazeuse, soit sous forme liquide dans le milieu en asservissant l'injection à la mesure du pH dans le liquide à traiter.

On arrête ensuite l'injection de CO₂ lorsque la valeur de consigne du pH est atteinte. En parallèle, on peut prélever un échantillon du liquide à traiter et effectuer une analyse permettant de quantifier la concentration en métal dissous restante dans le milieu.

Les figures 1 et 2 ci-jointes illustrent deux modes de réalisation du procédé de l'invention, respectivement dans le cas où la neutralisation est faite dans une bâche (figure 1) et où le procédé est mis en œuvre dans un réacteur agité (figure 2).

Sur le dispositif de la figure 1, un effluent à traiter est introduit par la canalisation 2 dans la bâche 1 munie d'un dispositif 4 d'agitation mécanique. Un circuit de recirculation 5 muni d'une pompe 6 permet d'assurer une recirculation de l'effluent. Ce circuit comprend un réacteur tubulaire 7 muni d'un dispositif d'injection de dioxyde de carbone par l'intermédiaire d'une électrovanne d'injection 8.

Le pH du milieu à traiter est mesuré en permanence par un pHmètre 9. Une armoire de régulation, munie d'une alimentation électrique, permet d'assujettir l'ouverture de la vanne 8 à la mesure du pH réalisée par le pHmètre 9 de façon à fermer la vanne d'injection du CO₂ lorsque la valeur de consigne du pH est atteinte.

Ainsi, dans le dispositif représenté sur la figure 1, l'injection de CO₂ est réalisée par recirculation d'une partie de l'effluent à traiter.

Cette injection peut être faite soit sous forme de CO₂ liquide, soit sous forme de CO₂ gazeux par des dispositifs classiques d'injection de CO₂ dans un circuit.

Dans d'autres modes de réalisation également applicables au traitement d'un effluent, on peut injecter dans l'effluent à traiter directement le CO₂ dans la bâche de récupération de l'effluent en recourant, par exemple, à une turbine d'injection ou à tout autre dispositif classiquement utilisé pour introduire du CO₂ de façon aussi homogène que possible dans une cuve, par exemple en introduisant ce CO₂ par l'intermédiaire d'une ou plusieurs bougies poreuses.

On a représenté sur la figure 2 un exemple de réalisation de l'invention où la solution à traiter est placée dans un réacteur agité. On a recours à un tel

WO 01/92152

PCT/FR01/01675

réacteur, en particulier pour traiter les solutions alcalines issues du traitement des piles et des accumulateurs alcalins et contenant, en solution, le métal à récupérer.

Dans le dispositif représenté sur cette figure, on introduit la solution alcaline contenant le métal à récupérer dans un réacteur 11 muni d'un pHmètre 9. 5 Comme dans le cas illustré par la figure 1, on provoque une recirculation de la solution à traiter par l'intermédiaire d'un circuit de recirculation 5 comprenant un réacteur tubulaire 7 et muni d'une pompe 6 assurant la recirculation d'une partie de la solution à traiter. Du CO₂ liquide est introduit dans le réacteur tubulaire par l'intermédiaire de l'électrovanne 8 dont l'ouverture est commandée comme dans le 10 cas précédent par l'intermédiaire d'un dispositif de régulation contenu dans une armoire de régulation 10.

Comme dans le cas illustré sur la figure 1, dans le cas illustré sur la figure 2, l'injection de CO₂ peut également être faite selon le même schéma en utilisant du CO₂ gazeux.

15 On peut également envisager d'introduire dans un réacteur agité tel que celui représenté sur la figure 2 du CO₂ gazeux directement dans ce réacteur en recourant à une turbine d'injection ou à des bougies poreuses.

Les exemples qui suivent sont donnés à titre purement illustratif de l'invention.

20

Exemple 1

Traitement d'un effluent industriel contenant du strontium

On traite dans un dispositif tel que représenté sur la figure 1 des eaux de rejet industriel contenant du strontium sous forme d'hydroxyde à un pH initial de 12,4. La teneur en strontium de l'effluent à traiter est de 6 400 ppm. 25

L'effluent est collecté dans une cuve agitée telle que représentée sur la figure 1. Le CO₂ est injecté sous forme liquide ou gazeuse par recirculation d'une partie de l'effluent à traiter.

30 Dans le cas présent, le but visé est d'amener la teneur en strontium à une valeur inférieure à 1 ppm de façon à respecter la norme en vigueur concernant les teneurs autorisées en ce métal dans un effluent.

Le traitement est réalisé à la pression atmosphérique et à température ambiante.

35 La valeur de consigne du pH est fixée à 9 de façon à obtenir une précipitation maximale du carbonate de strontium et à atteindre une valeur minimale en strontium dissous de 0,6 ppm.

WO 01/92152

PCT/FR01/01675

Une mesure de la concentration résiduelle en métal après traitement en CO₂ est réalisée par une technique d'émission de flamme.

On observe que la précipitation commence par la formation de germes cristallins par association de quelques ions. Plus la solution est concentrée et aussi moins le composé est soluble, plus les germes sont nombreux dans un temps donné.

Par ailleurs, la formation de germes est nettement accélérée par l'agitation. L'agitation permet de maintenir le précipité en suspension dès sa formation, ce qui permet de l'extraire en fin de réaction.

10 Le précipité extrait est ensuite essoré et filtré.

Exemple 2

Recyclage des métaux contenus dans les piles et accumulateurs

Les piles sont, dans un premier temps, broyées, les matériaux actifs sont ensuite séparés des boîtiers métalliques par criblage mécanique. Les matériaux actifs sont ensuite mis en solution en milieu alcalin. Ce sont des solutions alcalines de ce type qui sont traitées dans les exemples 2a et 2b ci-après.

Exemple 2a

20 Récupération du zinc

On traite une solution alcaline contenant du zinc dissous dans un réacteur du type de celui représenté sur la figure 2.

La valeur de consigne du pH final à atteindre lors de l'injection de CO₂ est de 8, de façon à obtenir de l'hydrogénocarbonate de zinc.

25

Exemple 2b

30 Récupération du manganèse

On traite une solution issue d'un traitement de déchets de pile en réacteur agité. La solution traitée se trouve initialement à un pH acide compris entre 4 et 5. On injecte dans cette solution de la soude de façon à transformer progressivement le manganèse en hydroxyde de manganèse, puis on injecte du CO₂ en affichant une valeur de consigne du pH de 8,5.

WO 01/92152

PCT/FR01/01675

Plus précisément, le procédé est mis en œuvre, à la température ambiante et sous la pression atmosphérique, dans un réacteur agité du type de celui représenté sur la figure 2. La soude est introduite dans cet exemple dans le réacteur tubulaire 7 en amont du point d'introduction du CO₂. Par ailleurs, un mélangeur statique en ligne (non représenté sur la figure 2) permet d'améliorer le contact. L'ensemble de ces conditions permet de rendre quasi instantanée la transformation en carbonate dès la formation de l'hydroxyde et d'éviter les inconvénients qui résulteraient de la précipitation de l'hydroxyde dans le milieu.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'un milieu aqueux contenant un métal sous forme d'hydroxyde ou susceptible de se transformer en hydroxyde par introduction 5 d'une base dans ledit milieu, ledit traitement étant destiné à récupérer ledit métal sous forme de carbonate ou d'hydrogénocarbonate, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'injection de dioxyde de carbone en quantité suffisante pour amener le pH dudit milieu à une valeur prédéterminée correspondant au minimum de solubilité du carbonate ou de l'hydrogénocarbonate dudit métal dans ledit 10 milieu.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite injection de dioxyde de carbone est précédée d'une étape d'introduction d'une base dans ledit milieu destinée à amener le pH à une valeur supérieure à ladite valeur prédéterminée et/ou à transformer ledit métal en hydroxyde.

15 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape complémentaire de contrôle de la concentration résiduelle du métal en solution lorsque ladite valeur prédéterminée a été atteinte.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit métal est choisi dans le groupe constitué du lithium, du calcium, du strontium, 20 du baryum, du zinc, du manganèse, du cadmium, du cuivre, et du plomb.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ladite injection de CO₂ est faite par l'intermédiaire de CO₂ gazeux.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ladite injection de CO₂ est faite par l'intermédiaire de CO₂ liquide.

25 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que ladite injection de CO₂ est faite directement dans le milieu aqueux à traiter ou indirectement dans une boucle de recirculation prévue à cet effet.

8. Procédé de traitement d'un effluent, en particulier d'un effluent industriel contenant un métal sous forme d'hydroxyde ou susceptible d'être 30 transformé en hydroxyde par introduction d'une base forte dans ledit effluent, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer ledit effluent un procédé tel que défini dans l'une des revendications 1 à 7.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit effluent est, dans une première étape, collecté dans une cuve (1), l'injection de CO₂ se faisant soit directement dans ladite cuve sous forme gazeuse, soit indirectement 35 sous forme gazeuse ou liquide dans un circuit (5) de recirculation dudit effluent.

WO 01/92152

PCT/FR01/01675

10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que ledit métal à récupérer est le strontium et en ce que la valeur prédéterminée est déterminée de façon à obtenir une précipitation maximale du strontium sous forme de carbonate de strontium.
- 5 11. Procédé pour récupérer un métal, en particulier le lithium, le zinc, le plomb, le manganèse, le cuivre ou le cadmium dans une solution alcaline issue d'une étape de recyclage ou de revalorisation de piles et/ou d'accumulateurs alcalins, caractérisé en ce qu'il comprend l'application à ladite solution alcaline d'un procédé tel que défini dans l'une des revendications 1 à 7.

WO 01/92152

PCT/FR01/01675.

1/2

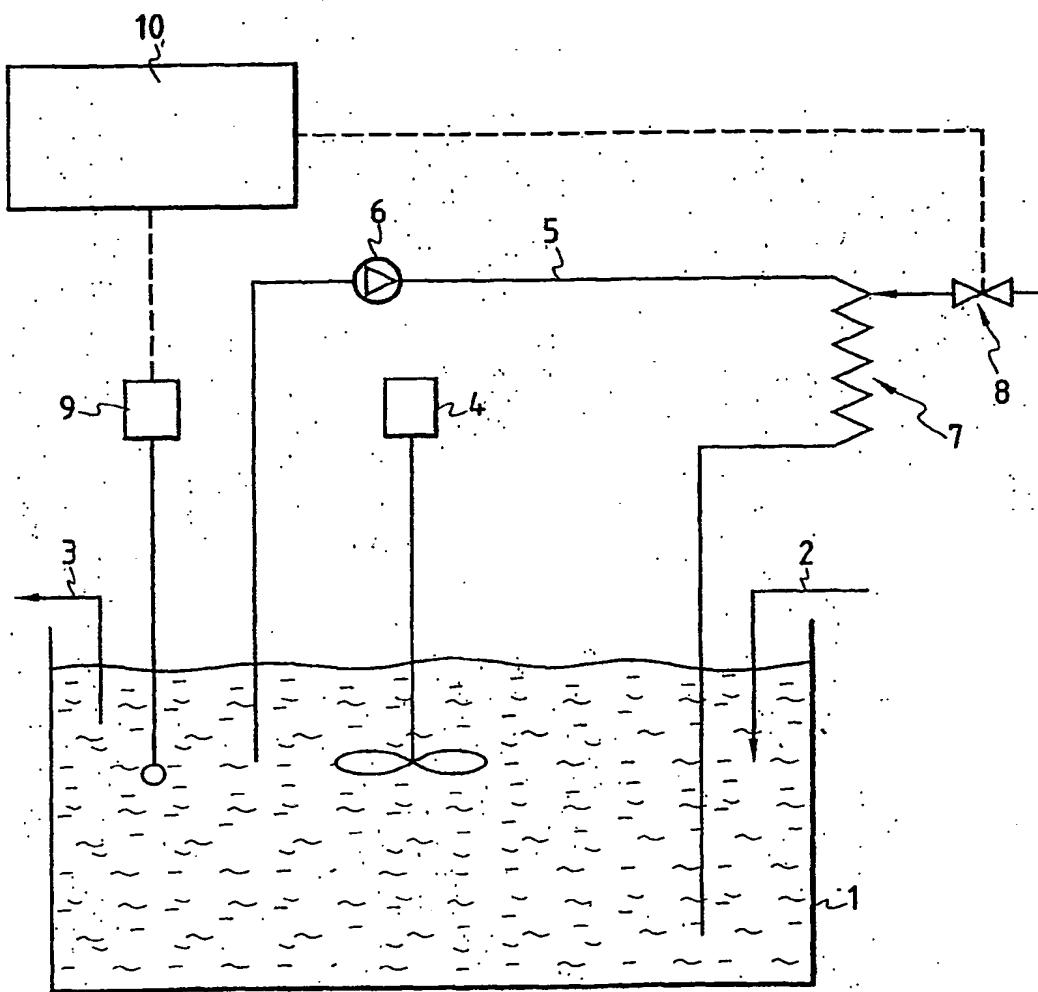


FIG.1

WO 01/92152

PCT/FR01/01675

2/2

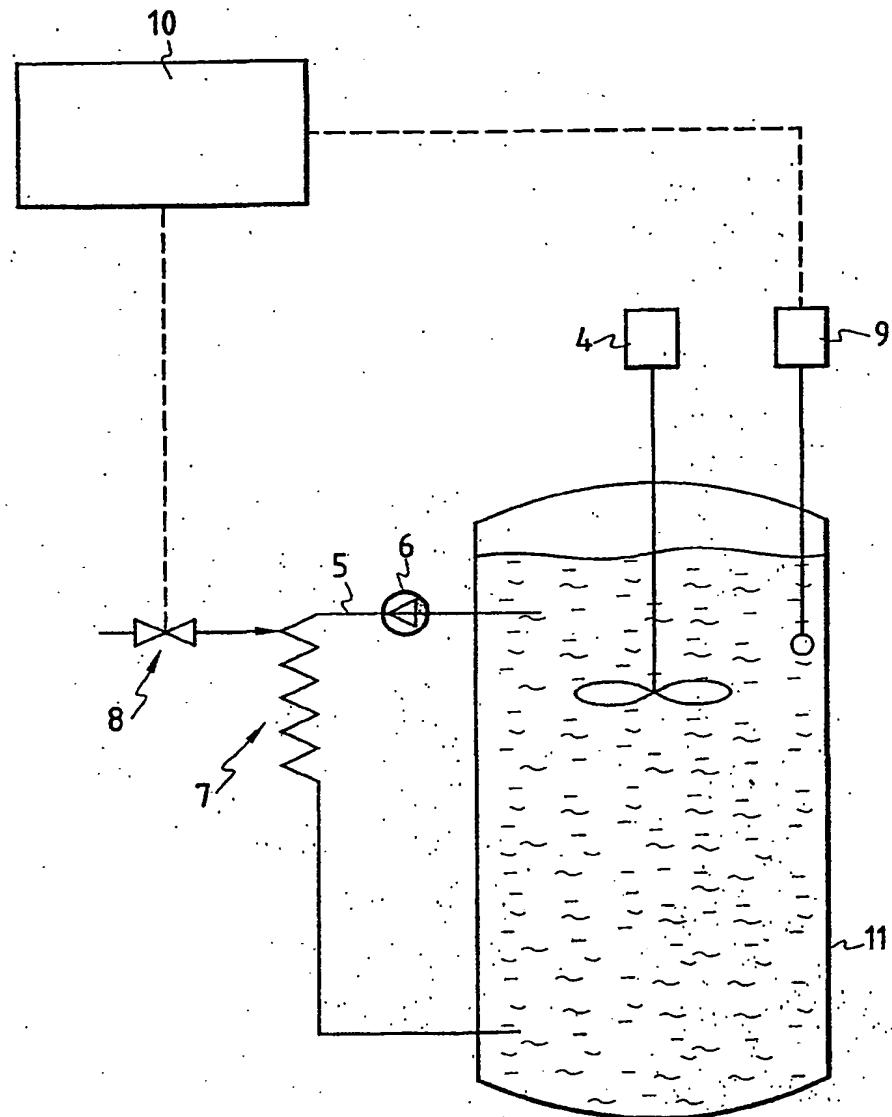


FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/FR 01/01675

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B31/24 C01D15/00 C01F11/18 C01G21/14 C01G11/00
 C01G3/00 C01G9/00 C01G45/00 H01M10/54 C02F1/52
 //C02F101:20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B C01D C01F C01G H01M C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| X | US 5 958 248 A (SATOH YUKIMASA) 28 September 1999 (1999-09-28) column 1, line 6 - line 12 column 4, line 27 -column 5, line 19 | 1-5, 7-9 |
| X | WO 98 59385 A (BROOME JOHN EDWARD VICTOR ;PACIFIC LITHIUM LIMITED (NZ); MOK KIN W) 30 December 1998 (1998-12-30) page 11 claims 1,13,14 | 1,4,11 |
| X | US 5 205 952 A (MONTGOMERY ALISTAIR H ET AL) 27 April 1993 (1993-04-27) column 9, line 9 - line 48 | 1,4,11 |

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

5 September 2001

Date of mailing of the International search report

12/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern [REDACTED] Application No
PCT/FR 01/01675

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| X | WO 91 14653 A (LIQUID CARBONIC CORP) 3 October 1991 (1991-10-03) page 6, line 1 -page 9, line 13 claims 1,8-13; examples | 1,4-7 |
| X | DE 41 07 287 A (VAW VER ALUMINIUM WERKE AG) 10 September 1992 (1992-09-10) the whole document | 1,2,4,7 |
| X | DE 19 64 657 A (SOLVAY BARIUM STRONTIUM GMBH) 1 July 1971 (1971-07-01) the whole document | 1,4 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern Application No

PCT/FR 01/01675

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|---|------------------|--|--|--|
| US 5958248 | A | 28-09-1999 | JP 10052692 A | | 24-02-1998 |
| WO 9859385 | A | 30-12-1998 | AU 8247198 A EP 1016152 A JP 2001508925 T | | 04-01-1999 05-07-2000 03-07-2001 |
| US 5205952 | A | 27-04-1993 | US 5173277 A AU 1460492 A CA 2104601 A EP 0572552 A WO 9214797 A US 5248342 A | | 22-12-1992 15-09-1992 23-08-1992 08-12-1993 03-09-1992 28-09-1993 |
| WO 9114653 | A | 03-10-1991 | US 5059407 A AT 130584 T AU 7654391 A BR 9106282 A CA 2081920 C CN 1055346 A, B DE 69114837 D DE 69114837 T EP 0522068 A ES 2079655 T MX 173583 B NZ 237487 A ZA 9102199 A | | 22-10-1991 15-12-1995 21-10-1991 13-04-1993 18-02-1997 16-10-1991 04-01-1996 02-05-1996 13-01-1993 16-01-1996 16-03-1994 28-07-1992 29-01-1992 |
| DE 4107287 | A | 10-09-1992 | NONE | | |
| DE 1964657 | A | 01-07-1971 | NONE | | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 01/01675

| |
|---|
| A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE |
| CIB 7 CO1B31/24 CO1D15/00 CO1F11/18 CO1G21/14 CO1G11/00 |
| CO1G3/00 CO1G9/00 CO1G45/00 H01M10/54 CO2F1/52 |
| //CO2F101:20 |

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 CO1B CO1D CO1F CO1G H01M CO2F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|---|-------------------------------|
| X | US 5 958 248 A (SATOH YUKIMASA) 28 septembre 1999 (1999-09-28) colonne 1, ligne 6 - ligne 12 colonne 4, ligne 27 -colonne 5, ligne 19 | 1-5, 7-9 |
| X | WO 98 59385 A (BROOME JOHN EDWARD VICTOR ;PACIFIC LITHIUM LIMITED (NZ); MOK KIN W) 30 décembre 1998 (1998-12-30) page 11 revendications 1,13,14 | 1,4,11 |
| X | US 5 205 952 A (MONTGOMERY ALISTAIR H ET AL) 27 avril 1993 (1993-04-27) colonne 9, ligne 9 - ligne 48 | 1,4,11 |

 Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 septembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/09/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Puetz, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande nationale No
PCT/FR 01/01675

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|---|-------------------------------|
| X | WO 91 14653 A (LIQUID CARBONIC CORP) 3 octobre 1991 (1991-10-03) page 6, ligne 1 -page 9, ligne 13 revendications 1,8-13; exemples | 1,4-7 |
| X | DE 41 07 287 A (VAW VER ALUMINIUM WERKE AG) 10 septembre 1992 (1992-09-10) Le document en entier | 1,2,4,7 |
| X | DE 19 64 657 A (SOLVAY BARIUM STRONTIUM GMBH) 1 juillet 1971 (1971-07-01) Le document en entier | 1,4 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/01675

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | | Membre(s) de la famille de brevet(s) | | Date de publication |
|---|---|------------------------|----|---|--|------------------------|
| US 5958248 | A | 28-09-1999 | JP | 10052692 A | | 24-02-1998 |
| WO 9859385 | A | 30-12-1998 | AU | 8247198 A | | 04-01-1999 |
| | | | EP | 1016152 A | | 05-07-2000 |
| | | | JP | 2001508925 T | | 03-07-2001 |
| US 5205952 | A | 27-04-1993 | US | 5173277 A | | 22-12-1992 |
| | | | AU | 1460492 A | | 15-09-1992 |
| | | | CA | 2104601 A | | 23-08-1992 |
| | | | EP | 0572552 A | | 08-12-1993 |
| | | | WO | 9214797 A | | 03-09-1992 |
| | | | US | 5248342 A | | 28-09-1993 |
| WO 9114653 | A | 03-10-1991 | US | 5059407 A | | 22-10-1991 |
| | | | AT | 130584 T | | 15-12-1995 |
| | | | AU | 7654391 A | | 21-10-1991 |
| | | | BR | 9106282 A | | 13-04-1993 |
| | | | CA | 2081920 C | | 18-02-1997 |
| | | | CN | 1055346 A,B | | 16-10-1991 |
| | | | DE | 69114837 D | | 04-01-1996 |
| | | | DE | 69114837 T | | 02-05-1996 |
| | | | EP | 0522068 A | | 13-01-1993 |
| | | | ES | 2079655 T | | 16-01-1996 |
| | | | MX | 173583 B | | 16-03-1994 |
| | | | NZ | 237487 A | | 28-07-1992 |
| | | | ZA | 9102199 A | | 29-01-1992 |
| DE 4107287 | A | 10-09-1992 | | AUCUN | | |
| DE 1964657 | A | 01-07-1971 | | AUCUN | | |

(12) PATENT
(19) AUSTRALIAN PATENT OFFICE

(11) Application No. AU 199859340 B2
(10) Patent No. 735435

(54) Title
An aqueous metal bicarbonate solution and method of use

(51)⁷ International Patent Classification(s)
A61K 033/10

(21) Application No: 199859340

(22) Application Date: 1998.03.17

(30) Priority Data

| | | |
|--------------------|------------------|---------------------|
| (31) Number | (32) Date | (33) Country |
| PO5677 | 1997.03.17 | AU |
| PP0608 | 1997.11.28 | AU |

(43) Publication Date : 1998.09.17

(43) Publication Journal Date : 1998.09.17

(44) Accepted Journal Date : 2001.07.05

(71) Applicant(s)
Macquarie Veterinary Supplies Pty Ltd

(72) Inventor(s)
John Russell Beckett

(74) Agent/Attorney
SPRUSON and FERGUSON, GPO Box 3898, SYDNEY NSW 2001

(56) Related Art
US 4663166
GB 1453616
AU 37798/85